

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-089804

(43)Date of publication of application : 03.04.2001

(51)Int.Cl.

B22F 9/28

(21)Application number : 11-264752

(71)Applicant : TOHO TITANIUM CO LTD

(22)Date of filing : 20.09.1999

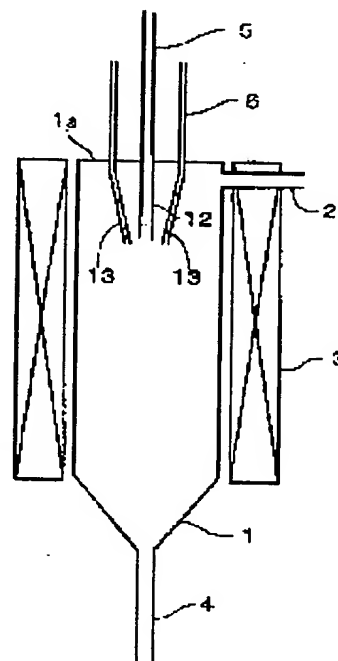
(72)Inventor : ITO TAKAYUKI
TAKATORI HIDEO

(54) METHOD OF FABRICATING METAL POWDER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently and stably obtain a high quality metal powder of narrow particle size distribution.

SOLUTION: A reducing gas feeding pipe 5 is provided at the center of the top 1a of a reducing furnace 1. Plural numbers of metal chloride gas feeding pipes 6 are provided around the pipe 5. Metal chloride gas is supplied into the reducing furnace 1 in such a way that it intersects the flow of reducing gas. By this method, vapor phase chemical reaction can be uniformized and stabilized.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

[Claims]

[Claim 1] A process for preparing a metal powder, which comprises supplying a metal chloride gas into a furnace from a top of a reducing furnace and, at the same time, supplying a reducing gas to a center of a flow of the gas to cause a reducing reaction.

[Claim 2] The process for preparing a metal powder according to claim 1, wherein a double tube composed of an external tube and an internal tube is disposed at the top of a reducing furnace, and a metal chloride gas is supplied into a furnace from the external tube of a double tube, and a reducing gas is supplied into a furnace from an internal tube, respectively.

[Claim 3] The process for preparing a metal powder according to claim 1, wherein a reducing gas supplying tube is disposed at the top of a reducing furnace and, at the same time, a plurality of metal chloride gas supplying tubes are disposed so as to surround the reducing gas supplying tube, a reducing gas is supplied into a furnace from a reducing gas supplying tube, and a metal chloride gas is supplied into a furnace from each metal chloride gas supplying tube, respectively.

[Claim 4] The process for preparing a metal powder according to claim 3, wherein the metal chloride gas is supplied into the reducing furnace so as to cross with a flow of a reducing gas.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-89804
(P2001-89804A)

(43)公開日 平成13年4月3日(2001.4.3)

(51)Int.Cl.⁷

B 2 2 F 9/28

識別記号

F I

B 2 2 F 9/28

テーム(参考)

Z 4 K 0 1 7

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平11-264752

(22)出願日 平成11年9月20日(1999.9.20)

(71)出願人 390007227

東邦チタニウム株式会社

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目3番5号

(72)発明者 伊藤 孝之

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3-3-5 東邦

チタニウム株式会社内

(72)発明者 高取 英男

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3-3-5 東邦

チタニウム株式会社内

(74)代理人 100096884

弁理士 末成 幹生

Fターム(参考) 4K017 AA03 BA02 BA03 BA05 CA08

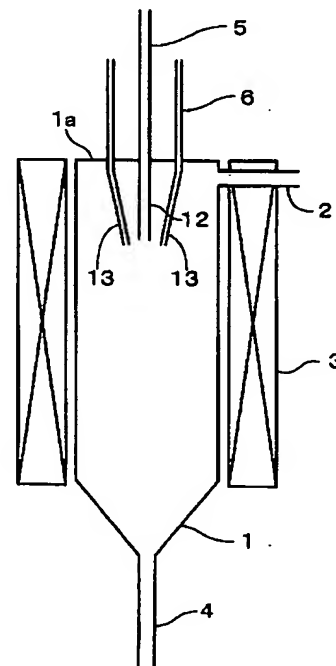
DA01 DA08 EK03 FB05 FB06

(54)【発明の名称】 金属粉末の製造方法

(57)【要約】

【課題】 粒径分布の狭い高品質の金属粉末を効率よく安定して得る。

【解決手段】 還元炉1の頂部1aの中心に還元ガス供給管5を、また、その周囲に複数の金属塩化物ガス供給管6を設け、金属塩化物ガスを還元ガスの流れに対して交差するよう還元炉1内に供給する。これにより、気相化学反応を均一、安定化させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】還元炉頂部より金属塩化物ガスを炉内に供給するとともに、該ガスの流れの中心部に還元ガスを供給して還元反応を起こさせることを特徴とする金属粉末の製造方法。

【請求項2】前記還元炉頂部に外管と内管からなる二重管を設け、該二重管の外管から金属塩化物ガスを、内管から還元ガスを、それぞれ炉内に供給することを特徴とする請求項1に記載の金属粉末の製造方法。

【請求項3】前記還元炉頂部に、還元ガス供給管を設けるとともに該還元ガス供給管を取り囲むように複数の金属塩化物ガス供給管を配置し、還元ガス供給管から還元ガスを、各金属塩化物ガス供給管から金属塩化物ガスを、それぞれ炉内に供給することを特徴とする請求項1に記載の金属粉末の製造方法。

【請求項4】金属塩化物ガスを、還元ガスの流れに対して交差するように前記還元炉内に供給することを特徴とする請求項3に記載の金属粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子部品等に用いられる導電ペーストフィラー、積層セラミックコンデンサ等の電極形成用材料、Ti材の接合材、更には触媒等の各種用途に適したNi、Cu、Ag等の金属超微粉を気相化学反応によって生成させる際の技術に係るものであって、金属粉末の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】Ni、Cu、Ag等の導電性の金属粉末は、積層セラミックコンデンサの内部電極形成用として有用であり、とりわけニッケル粉末は、そのような用途として最近注目され、中でも乾式法によって製造したニッケル超微粉が有望視されている。このようなニッケル超微粉にあつては、コンデンサーの小型化、大容量化に伴う内部電極の薄層化・低抵抗化等の要求から、粒径1μm以下は勿論のこと、粒径0.5μm以下、更には0.3μm以下の超微粉が要望されている。

【0003】従来、上記のようなニッケル超微粉の製造方法は種々提案されており、例えば特開平8-246001号公報や特開平4-365806号公報では、固体塩化ニッケルを加熱蒸発（昇華）して得た塩化ニッケルガスを不活性ガスで希釈して還元炉に送り、これに水素ガスを接触させて還元反応を起こさせ、ニッケル超微粉を生成させる方法が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記のような製造方法によれば、還元炉へ供給する金属塩化物ガス（上記従来例で言えば塩化ニッケルガス）の供給速度を高めることにより、あるいは分圧を高めることにより金属粉末の大量生産を図ることが可能である。しかしながら、従来の製造方法では、粒径分布が広がる傾向にあるので分級工

程で収率が低下しやすいという欠点があった。

【0005】本発明は、前記した欠点を克服すべく、粒径分布が狭く高品質の金属粉末を効率よく安定して得ることを可能とする金属粉末の製造方法を提供することを目的としている。また、前記の金属粉末の中でも、Ni、CuあるいはAg等の導電ペーストフィラー、Ti材の接合材、更には触媒等の各種用途に適した金属粉末の製造方法を提供することを目的としている。

【0006】

10 【課題を解決するための手段】本発明者らは、金属粉末の粒径分布等に及ぼす原料ガス供給形態について鋭意研究した。その結果、還元炉頂部より金属塩化物ガスを炉内に供給するとともに、該ガスの流れの中心部に還元ガスを供給して還元反応を行わせることにより、粒径分布が狭い金属粉末が効率的に生成することを見出し、本発明を完成するに至った。よって本発明はこのような知見に基づきなされたものであり、還元炉頂部より金属塩化物ガスを炉内に供給するとともに、該ガスの流れの中心部に還元ガスを供給して還元反応を起こさせることを特徴としている。

20

【0007】本発明では、炉内に供給された金属塩化物ガスは、そのガスの流れの中心部に供給された還元ガスと炉内の反応領域で接触し、気相化学（還元）反応を起こす。炉内の反応領域には、別の供給ラインから還元ガスが別途供給されていてもよい。気相化学反応による金属粉末の生成過程では、金属塩化物ガスと還元ガスとが接触した瞬間に金属原子が生成し、金属原子どうしが衝突・凝集することによって超微粒子が生成される。あるいは、この超微粒子の表面で気相化学反応が起こり粒子が成長してゆく。

30

【0008】上記本発明を実施し得る具体例としては、還元炉頂部に外管と内管からなる二重管を設け、該二重管の外管から金属塩化物ガスを、内管から還元ガスを、それぞれ炉内に供給する形態が挙げられる。

40 【0009】また、他の具体例としては、還元炉頂部に還元ガス供給管を設けるとともに、該還元ガス供給管を取り囲むように複数の金属塩化物ガス供給管を配置し、還元ガス供給管から還元ガスを、各金属塩化物ガス供給管から金属塩化物ガスを、それぞれ炉内に供給する形態が挙げられる。この形態によれば、金属塩化物ガスの流量を一定とした場合、金属塩化物ガス供給管が1個の場合に比べて粒径の制御が容易であり、また、複数の金属塩化物ガスの流れが相互に干渉することがなく、かつ還元ガス供給管から供給される還元ガスによって粒径分布の狭い微細な金属粉末を効率よく安定して製造することができる。更に、還元ガス供給管に対して金属塩化物ガス供給管を独立させて配置することから、金属塩化物ガス供給管の配置箇所の自由度が高まるとともに、最適な配置箇所を選択することができ、その結果、本発明の効果がより得やすくなる。

50

【0010】更に本発明では、上記のように複数の金属塩化物ガス供給管を還元ガス供給管の周囲に配置する形態において、金属塩化物ガスを還元ガスの流れに対して交差するように還元炉内に供給することを好ましい形態としている。この形態によれば、気相化学反応が起こる反応領域の長さを短縮することができるのみならず、気相化学反応で生成した金属粉末を還元ガスの流れの中に維持させることで、生成金属粉末に付着する金属塩化物を減らすことができる。

【0011】上記還元ガス供給管と金属塩化物ガス供給管の数は任意であるが、実用上、還元ガス供給管1個に対して金属塩化物ガス供給管は2～6個、好ましくは3～6個が適当である。また、気相化学反応が安定化する観点から、金属塩化物ガス供給管どうしは同一のサイズおよび形状で、かつ等間隔に配置されていることが好ましい。ただし、還元ガス供給管と金属塩化物ガス供給管のサイズおよび形状を同一にする必要はない。

【0012】本発明では、還元ガス供給管の先端開口である還元ガス吐出口が、金属塩化物ガス供給管の先端開口である金属塩化物ガス吐出口よりも吐出方向の後方に配置されていることを好ましい形態としている。金属塩化物ガス吐出口には、気相化学反応によって生成する金属粉末が析出する場合がある。そこで、還元ガス吐出口を金属塩化物ガス吐出口よりも吐出方向後方に配置すれば、金属塩化物ガス吐出口は常に還元ガスの流れにさらされ、その結果、金属塩化物ガス吐出口に堆積物が沈積しにくくなる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して本発明の一実施形態を説明する。図1は、一実施形態に係る金属粉末の製造装置を示している。該装置は円筒状の縦型還元炉1を主体としている。還元炉1の炉壁の上部には、還元ガス供給管2が接続されており、炉壁の周囲には、還元炉1を加熱する加熱手段3が配置されている。また、還元炉1の下端部には、生成した金属粉末を回収する回収管4が設けられている。

【0014】還元炉1の頂部1aには、還元炉1の軸線にほぼ沿って延びる還元ガス供給管5が貫通している。この還元ガス供給管5の周囲には、金属塩化物ガス供給管6が、還元ガス供給管5を中心とした同心円上に、かつ、金属塩化物ガスの吐出方向が中心部を向くように配されている。ここで、還元ガス供給管5と金属塩化物ガス供給管6における還元炉1内での延在部分を、それぞれ還元ガス供給ノズル12、金属塩化物ガス供給ノズル13とする。金属塩化物ガス供給ノズル13は還元ガス供給ノズル12よりも下方に延びている。

【0015】図2は、還元ガス供給ノズル12と金属塩化物ガス供給ノズル13を下方から見上げた状態であって、両者の水平方向の配置を示している。金属塩化物ガス供給ノズル13は、還元ガス供給ノズル12の周り

に、還元ガス供給ノズル12を中心とした同心円上に等間隔に配置されている。図2では、金属塩化物ガス供給ノズル13は4本であるが、これに限るものではない。実用的には、金属塩化物ガス供給ノズル13の数は、3～6本が好ましい。このように金属塩化物ガス供給ノズル13を複数個設けることで、還元反応領域の長さを短縮でき、生成金属粉末の滞留時間の短縮およびバラツキを抑えることに有効である。即ち、微細かつ均一な粒径の金属粉末の製造に有効である。

10 【0016】図3は、還元ガス供給ノズル12と金属塩化物ガス供給ノズル13との鉛直方向の配置を表している。金属塩化物ガス供給ノズル13は還元ガス供給ノズル12よりも下方に延びている方が好ましい。これは、金属塩化物ガス供給ノズル13の先端部に形成される火炎反応領域の内部にも還元ガスが供給されることにより、単位容積当たりの反応効率の向上に有効である。

20 【0017】金属塩化物ガス供給ノズル13は、還元ガス供給ノズル12の吐出方向に対して15～30°傾斜させるのが好ましい。これは、金属塩化物ガスが、還元ガス供給ノズル12の先端部に形成される反応ゾーンで生成した金属粉末を還元ガスの流れの中に維持させることにより、生成した金属粉末中への金属塩化物ガスの吸着または付着防止を図るものである。

30 【0018】図4は、ノズルの変更例を示しており、この場合、金属塩化物ガス供給ノズル（外管）15の内部に還元ガス供給ノズル14（内管）を設けた二重管構造である。還元ガス供給ノズル14の先端は、金属塩化物ガス供給ノズル15と同一面に配置するのが好ましい。これは、金属塩化物ガス供給ノズル15から吐出した金属塩化物ガスと還元ガスとの流れが安定化し、生成金属粉末の粒子成長の抑制および粒度分布の広がり防止に効果的である。

【0019】次いで、上記金属粉末の製造装置を用いて金属ニッケル粉末を製造する具体例を図1に基づき説明する。はじめに、加熱手段3により還元炉1内を所定の還元温度に加熱するとともに、還元ガス供給管2から還元炉1内に還元ガスである水素ガスを供給して還元炉1内を水素ガス雰囲気とする。還元温度は950～1200℃の範囲内で適宜に選択される。

40 【0020】次いで、還元ガス供給管5に水素ガスを流すとともに、その周りに配した金属塩化物ガス供給管6に塩化ニッケルガスを流し、これらのガスを還元炉1内に供給する。塩化ニッケルガスは、固体塩化ニッケルを加熱蒸発させることにより、あるいは、加熱した金属ニッケルに塩素ガスを接触させて反応させることにより連続的に発生させたものを用いることができる。金属塩化物ガス供給管6の金属塩化物ガス供給ノズル13より吐出する塩化ニッケルガスの分圧を調整する必要があるときには、窒素ガスやアルゴンガス等の不活性ガスを塩化ニッケルガス中に予め混合しておけば良い。

【0021】本実施形態では、還元ガス供給ノズル12から、気相化学反応に必要な理論値の40～120モル%、好ましくは40～100モル%の水素ガスを還元炉1内に吐出させると好ましい。換言するならば、水素ガスの吐出量を1モル当たりの金属塩化物ガスに対して0.4～1.2モル、好ましくは0.4～1.0モルとする。

【0022】また、本実施形態の水素ガス供給量としては、還元ガス供給ノズル12から、気相化学反応に必要な理論値の40～90モル%、還元炉1に別途設けた還元ガス供給管2から理論値の30～90モル%、かつ両者の水素ガスの合計が理論値の110～180モル%となるよう設定することもできる。上記いずれの流量設定も、金属塩化物ガスと水素ガスの気相化学反応が十分に、かつ短時間で進行するとともに、ガス使用量が抑えられて経済的になる上で好ましいものである。

【0023】更に、金属塩化物ガス供給ノズル13から吐出される塩化ニッケルガスの吐出速度は、粒径分布を狭くし、かつ効率的な生産が達成される観点から、線速0.3～5.0m/秒が好ましい。吐出する塩化ニッケルガスの分圧が0.5～1.0と比較的高い場合には、線速0.3～3.0m/秒が好ましい。分圧が0.1～0.4と比較的低い場合には線速0.3～5.0m/秒でよいが、生産効率をよりよくするには、線速2.0～5.0m/秒が好ましい。また、還元ガス供給ノズル12からの水素ガスの吐出速度は、金属塩化物ガス供給ノズル13から吐出する塩化ニッケルガスの吐出状態ひいては発生する輝炎反応領域の状態を安定させ、良好な還元反応を起こさせる観点から、線速0.2～10.0m/秒が好ましい。

【0024】上記実施の形態によれば、金属塩化物ガス供給ノズル13が複数（この場合4つ）設けられていることにより、還元反応に伴う輝炎反応領域は複数発生する。このため、それら輝炎反応領域の全体の表面積は、輝炎反応領域が1つの場合に比べて増加する。塩化ニッケルガスの流量を一定とした場合、金属塩化物ガス供給ノズル13を複数に分割すると、発生する複数の輝炎反応領域の長さは金属塩化物ガス供給ノズル13が1個の場合に比べて短くなり、金属ニッケル粉末が輝炎反応領域中に滞留する時間が短くなる。また、滞留時間分布の不均一性も解消される。このため生成金属ニッケル粉末の過度な成長が抑えられ、粒径が微細な金属ニッケル粉末を得ることができる。

【0025】また、還元ガス供給ノズル12から吐出する水素ガスは、発生する複数の輝炎反応領域の背面領域を流れる。このため、複数の塩化ニッケルガスの流れが相互に干渉することがなく、かつ各輝炎反応領域の生成状態（形状、長さ、温度等）が還元ガス供給ノズル12から吐出する水素ガスによって干渉されることもない。このため、表層で起こる気相化学反応が安定する。これ

らの結果、粒径が微細な金属ニッケル粉末を効率よく安定して製造することができる。

【0026】また、図4に示した二重管構造のノズルの場合にあっては、水素ガスと塩化ニッケルガスは同軸のノズル14、15に流され互いに近接しているため、水素ガスと塩化ニッケルガスの温度は還元炉1内に吐出する時点でほぼ同じか、かなり近いものとなる。これによって気相化学反応の温度均一性が維持され、金属ニッケル粉末の生成がより安定化する。

【0027】なお、還元炉1、還元ガス供給ノズル12（14）、金属塩化物ガス供給ノズル13（15）の材質としては、流れるガスと反応しない材質が好ましく、例えば石英ガラスが好ましい。また、製造する金属粉末と同一の材質でもよい。上記のように金属ニッケル粉末を製造する場合にはニッケルで構成してもよい。

【0028】また、図1に示した金属塩化物ガス供給ノズル13の先端吐出口には、生成ニッケル粉末が付着し、ノズルが閉塞する場合がある。この場合には、金属塩化物ガス供給ノズル13から供給される塩化ニッケルガス中に塩素ガスを添加することにより、金属塩化物ガス供給ノズル13の先端吐出口に堆積物が沈積しにくくなる。

【0029】以上の実施形態は、本発明に係る金属塩化物ガスを塩化ニッケルガスとした例であるが、本発明の金属塩化物ガスとしては、金属原料に応じて塩化ニッケルガス、 CuCl_2 ガス等が用いられる。金属塩化物ガスの発生方法は限定されず、金属原料に塩素ガス等の原料ガスを接触させる方法、あるいは、金属塩化物を加熱蒸発させて金属塩化物ガスを発生させる方法を用いることができる。また、金属粉末を生成させる際に用いる還元ガスとしては、水素ガス、硫化水素ガス等の還元ガスを用いてもよい。

【0030】

【実施例】以下、金属ニッケル粉末を製造した本発明の実施例を説明する。図1に示した金属粉末の製造装置において、加熱手段3により還元炉1内を1000℃に加熱し、還元ガス供給管2から水素ガスを還元炉1内に供給して還元炉1内を水素ガス雰囲気に維持してから、金属塩化物ガス供給管6に塩化ニッケルガスを窒素ガスで希釈して流し、一方、還元ガス供給管5から還元炉1内に水素ガスを供給した。塩化ニッケルガスは、全流量2Nl/分、分圧0.5、金属塩化物ガス供給ノズル13からの吐出速度（線速）0.4m/秒で供給した。また、還元ガス供給ノズル12から、気相化学反応に要する理論値の60モル%相当の水素ガスを吐出速度（線速）0.4m/秒で供給した。また、還元ガス供給管2からは、気相化学反応に要する理論値の65モル%相当の水素ガスを連続的に供給し、還元炉1内で金属ニッケル粉末を連続的に生成させた。

【0031】次いで、窒素ガス、気相化学反応で副生し

た塩酸蒸気とともに回収管4からオイルスクラバーに導き、金属ニッケル粉末のみを分離回収した。次いで、回収した金属ニッケル粉末をキシレンで洗浄後水洗し、乾燥して金属ニッケル粉末を得た。この金属ニッケル粉末は、平均粒径が $0.30\mu\text{m}$ 、粒径分布に係るCV値が30%で、形状は均一な球状の粒子であり、きわめて高品質であった。

【0032】

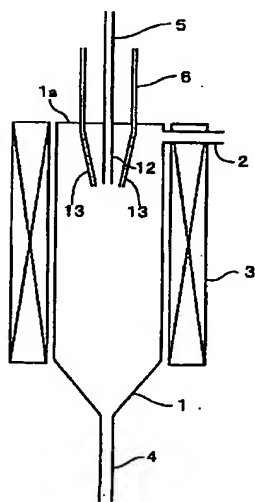
【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、金属塩化物ガスに還元ガスを接触させて気相化学反応を起こさせ金属粉末を生成させるにあたり、還元炉頂部より金属塩化物ガスを炉内に供給するとともに、該ガスの流れの中心部に還元ガスを供給して還元反応を起こさせることを特徴とするから、気相化学反応の安定化ならびに高効率化が達成され、粒径分布の狭い高品質の金属粉末を効率よく安定して得ることができるといった効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

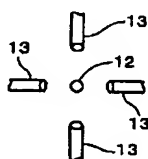
【図1】 本発明の一実施形態を好適に実施し得る金属粉末製造装置の縦断面図である。

*20

【図1】



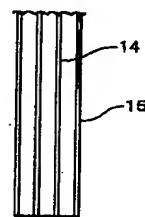
【図2】



【図3】



【図4】



*【図2】 一実施形態に係る金属粉末製造装置の還元ガス供給ノズルおよび金属塩化物ガス供給ノズルを示す下面図である。

【図3】 一実施形態に係る金属粉末製造装置の還元ガス供給ノズルおよび金属塩化物ガス供給ノズルを示す側面図である。

【図4】 一実施形態に係る還元ガス供給ノズルおよび金属塩化物ガス供給ノズルの変更例を示す側面図である。

10 【符号の説明】

1…還元炉

1a…還元炉の頂部

5…還元ガス供給管

6…金属塩化物ガス供給管

12…還元ガス供給ノズル（還元ガス供給管）

13…金属塩化物ガス供給ノズル（金属塩化物ガス供給管）

14…水素ガス供給ノズル（内管）

15…塩化ニッケルガス供給ノズル（外管）